



# Estudio de las relaciones de compatibilidad en estado sólido del diagrama de equilibrio de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$

L. M. TORRES MARTÍNEZ\*\*, B. A. VÁZQUEZ\*, M.E. ZARAZÚA MORÍN\*\*

La inmovilización de residuos sólidos potencialmente peligrosos dentro de la red cristalina de compuestos sólidos inorgánicos de gran estabilidad, como los aluminatos, es un tema de gran interés social, económico, industrial y ecológico.<sup>1</sup> Este interés se debe a que, además de ser una opción para la disminución de los mismos, también pueden reutilizarse como material alternativo en procesos industriales.<sup>2,4</sup> La incorporación de cantidades controladas de metales pesados, como Ni, Mg, Mn, Cd, Co, Zn, Cr, Ba, Sn y Cu durante la fabricación de cementos, origina materiales susceptibles de utilizarse en la formulación de cementos y hormigones de obra civil.<sup>5,6</sup> En particular, mezclas de óxidos ricos en cobalto con óxidos de aluminio y óxidos de silicio se usan ampliamente como aditivos para vidrios coloreados en la industria cerámica. En la industria del vidrio se utilizan para crear matices azules y para enmascarar las tonalidades verdosas del vidrio y de la porcelana causadas por impurezas de hierro.<sup>7</sup> Estos compuestos se caracterizan por su alta estabilidad con respecto a la luz, el medio ambiente, la alta temperatura y las sustancias químicas.<sup>8</sup>

Por otro lado, las propiedades químicas y estructurales de los materiales cerámicos se determinan por la composición y las propiedades de

las fases presentes, el tamaño de los granos, las interfases, las fases vítreas y la porosidad, entre otros factores. Estos materiales tienden a un estado de equilibrio que puede ser descrito por un diagrama de equilibrio de fases. Esta consideración explica la importancia de éstos en el estudio de materiales y su manufactura.<sup>9,10</sup>

## Diagramas de fases de los sistemas $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$ , $\text{M} = \text{Mg, Zn, Ni, Co}$

De los sistemas binarios que componen el ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$ , el más estudiado es el de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ . Para este sistema se han reportado los siguientes compuestos binarios:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ .<sup>11</sup>

Para el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  sólo se ha encontrado la presencia del compuesto  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .<sup>12</sup> Por otro lado, el CaO y el CoO reaccionan para formar diferentes compuestos en los cuales el cobalto adquiere siempre su máxima valencia (3+).<sup>13-17</sup>

Estos compuestos han llamado la atención por sus propiedades unidimensionales y por su anisotropía y gran magnetorresistencia.

\*Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

\*\*Depto. de Ecomateriales y Energía, Inst. de Ingeniería Civil, FIC-UANL.

Los estudios reportados sobre los sistemas  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$  donde M representa un metal pesado bivalente son escasos, sólo se conocen los relacionados con Ni,<sup>18</sup> Zn,<sup>19</sup> y Mg.<sup>20,21</sup> Un estudio termodinámico del sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  efectuado por Krumar y Kay<sup>22</sup> llevó a M. Göbbels *et al.*<sup>23,24</sup> a investigar, en 1995, la región rica en aluminio del sistema ternario, y encontraron dos nuevas fases ternarias con las fórmulas  $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$  y  $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ , la formación de las cuales fue posteriormente confirmada por Aza *et al.*<sup>25,26</sup> Majumdar sintetizó e identificó otro compuesto ternario con fórmula general  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$  y la fase metaestable  $\text{Ca}_7\text{MgAl}_{10}\text{O}_{23}$ .<sup>21</sup>

La bibliografía manejada no muestra la existencia de estudios realizados del sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$ .

En este trabajo se presenta el estudio del *subsolidus* del diagrama de fases ternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  de forma isothermal a 1300°C. La nueva fase ternaria ( $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ ) encontrada en este estudio resultó ser isoestructural a la de magnesio ( $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ ), la cual ya ha sido publicada con el estudio de su estructura cristalina determinada.<sup>27</sup>

## Experimental

### a) Preparación de las muestras

Para el estudio del diagrama de equilibrio se utilizaron como materias primas  $\text{CoO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ , todos éstas de alta pureza >99.99% y libres de humedad.

Se han estudiado 62 composiciones (figura 1), que se obtuvieron de mezclas de 2g al pesar las proporciones estequiométricas necesarias de cada materia prima. Las mezclas obtenidas se homogeneizaron en un mortero de ágata con acetona. Una vez homogeneizadas se trataron térmicamente a 900°C, para asegurar la eliminación del  $\text{CO}_2$ .

Los compactos de las muestras descarboxatadas fueron tratados a 1300 °C, en aire, durante tiem-

pos que oscilaron entre 48 y 360 horas con moliendas intermedias cada 24 horas hasta alcanzar el equilibrio. La molienda y posterior compactación de las muestras facilita un contacto más íntimo entre las partículas; la difusión de los iones asegura una homogeneidad composicional y acelera los procesos de reacción, lo que facilita la consecución del equilibrio entre las fases.

Se consideró que se había alcanzado el equilibrio cuando se obtuvieron resultados coincidentes, constancia de parámetros de red y obediencia a la regla de las fases, después de dos tratamientos térmicos consecutivos. Todas las reacciones se llevaron a cabo en crisoles de Pt y en atmósfera de aire. En todos los casos se congeló el equilibrio mediante enfriamiento brusco desde la temperatura de reacción en hielo o en mercurio. Se siguieron procedimientos similares para los sistemas  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-M}^{2+}\text{O}$ , con  $\text{M}^{2+} = \text{Sr, Ba, Mn, Cu, Cd, Sn y Pb}$ .

### b) Caracterización de las muestras

#### Difracción de rayos X en polvos

La caracterización de las muestras se realizó por difracción de rayos X, método de polvos, con un difractómetro Siemens D-5000, con radiación monocromática  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) y filtro de Ni. El registro se realizó entre 15 y 65 (2 $\theta$ ) con un paso de 0.01° y un tiempo de 0.3 s, se utilizó el monocromador y se giró el goniómetro a una velocidad de 15 rpm. La energía del tubo fue de 35kV y 25mA. La identificación de las fases se hizo por comparación con los patrones que se encuentran en el archivo de datos JCPDF (Joint Committee Diffraction Powder Standard Files).<sup>28</sup>

#### Densidad

La densidad real de la nueva fase F Se determinó por el método de desplazamiento de tolueno, según la norma ASTM 0699.<sup>29</sup>

### c) Caracterización del color

El color de una selección de muestras se determinó por colorimetría en el espacio de color en  $L^*a^*b^*$  con espectroscopía UV-V y reflectancia difusa en el intervalo de  $360 \leq \lambda/\text{nm} \leq 750$ , con un espectrofotómetro Macbeth CE-7000<sup>a</sup>. Las mediciones se realizaron con una fuente que simula luz de día D65 y un observador 10°. Las coordenadas  $L^*a^*b^*$  generaron los parámetros de color en una posición específica en una ecuación tridimensional de espacio de color CIELAB,<sup>30</sup> el cual está basado en el sistema de Eclairage de la Comisión Internacional (CIE), simulador de luz de día D65 y un observador 10°.

## Resultados y discusión

### a) Diagrama de fases del sistema

#### $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$

De los resultados obtenidos por el estudio mediante DRX de las muestras en equilibrio se estableció la existencia de una nueva fase ternaria dentro del sistema, la cual se denominó F, con relación molar  $3\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CoO}$  (3:2:1), cuya identificación y caracterización ya fue reportada.<sup>26</sup> Asimismo, fue posible delimitar los subtriángulos

Tabla I. Subtriángulos de compatibilidad del sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ .

I	$\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CoO}$ ( $\text{CaO-C}_3\text{A-CoO}$ )
II	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\text{-CoO}$ ( $\text{C}_3\text{A-C}_{12}\text{A-CoO}$ )
III	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\text{-CoO-F}$ ( $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{-CoO-F}$ )
IV	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-F}$ ( $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{-CA-F}$ )
V	$\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CoO-F}$ ( $\text{CA-CoO-F}$ )
VI	$\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CoO-CoAl}_2\text{O}_4$ ( $\text{CA-CoO-CoA}$ )
VII	$\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$ ( $\text{CA-CoA-CA}_2$ )
VIII	$\text{CaAl}_4\text{O}_7\text{-CoAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ( $\text{CA}_2\text{-CoA-CA}_6$ )
IX	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-CoAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{CA}_6\text{-CoA-Al}_2\text{O}_3$ )
X	$\text{C}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}$
XI	$\text{Ca}_{1-y}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_z$
XII	$\text{Co}_{1-n}\text{Al}_{2+m}\text{Ca}_n\text{O}_{4n}$

de compatibilidad en estado sólido como se muestra en la tabla I.

En la figura 1 se ha representado la fase ternaria,  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ , y los nueve triángulos de compatibilidad mencionados a 1300°C. Asimismo, se ha delimitado, con base en los refinamientos de los parámetros de red y a los datos de equilibrio, la formación de soluciones sólidas limitadas en las zonas de elevado contenido en  $\text{CaO}$ ,  $\text{CoO}$  y en  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

También se ha observado que una muy pequeña cantidad del catión trivalente de  $\text{Al}^{3+}$  puede incorporarse en las soluciones sólidas de  $\text{Co}$  en  $\text{CaO}$ , y de  $\text{Ca}$  en  $\text{CoO}$ . Igualmente se observó que entra una pequeña cantidad de  $\text{Ca}$  en la red cristalina de la fase espinela ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ). No se ha detectado la presencia de fases tipo  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  o  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .

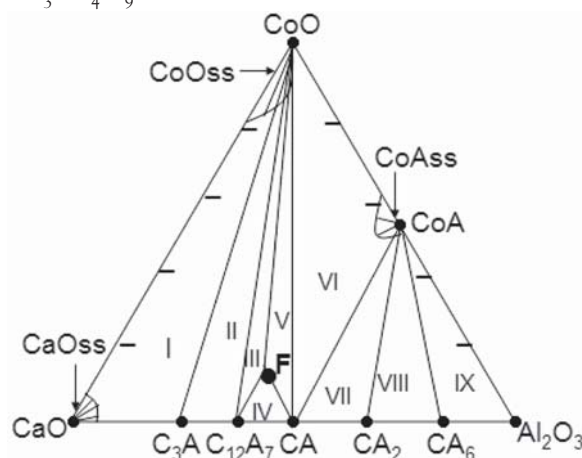


Fig. 1. Diagrama de fase del sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  estudiado en atmósfera de aire a una temperatura máxima de 1300°C.

El difractograma de la nueva fase F se muestra en la figura 2, con el perfil del patrón de difracción de la fase  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ , el cual resultó ser isoestructural<sup>27</sup> a ésta.

Por otro lado, la densidad real determinada ( $4,34 \text{ g/cm}^3$ ) experimentalmente, (Norma ASTM O699<sup>29</sup>), y la obtenida por rayos X ( $3,21 \text{ g/cm}^3$ ), ponen de manifiesto una diferencia entre los resultados, por lo que es probable que parte del  $\text{Co}^{2+}$  se haya oxidado a  $\text{Co}^{3+}$ .

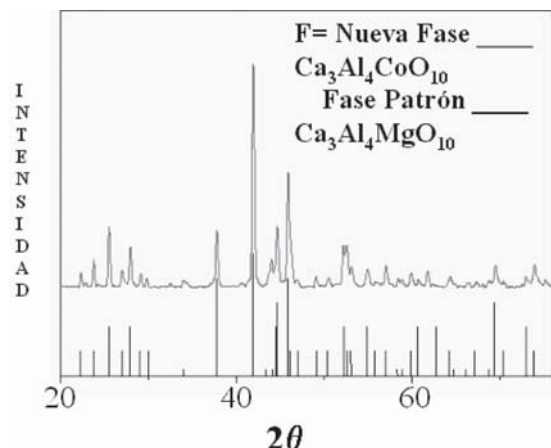


Fig. 2. Patrón de la nueva fase  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$  con la fase comparativa

### b) Determinación de color

En todas las composiciones estudiadas se observaron, a simple vista, varias tonalidades de colores (figura 3), éstos van desde un gris claro (en la región rica en CaO), cambiando a tonos de verdes en la región comprendida entre los intervalos de composiciones en % molar de CaO de 35 a 94%; de 3 a 20% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de 3 a 25% en CoO, mientras que en la vecindad de la nueva fase  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$  el color tiende a negro. Las muestras hacia la región rica en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_3$  adquieren diferentes tonalidades del azul, como se observa frecuentemente en compuestos que contienen cobalto. Los colores tienden a ser definidos y oscuros, ya que no rebasan 50% en  $L^*a^*b^*$ , con respecto al estándar, como se puede observar en la figura 4, donde se han graficado muestras representativas de los campos coloreados.

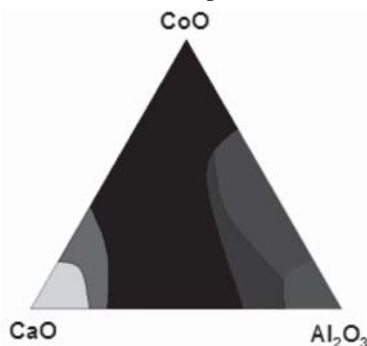


Fig. 3. Diagrama con las diferentes tonalidades de color obtenidos para los diferentes rangos de composiciones estudiados.

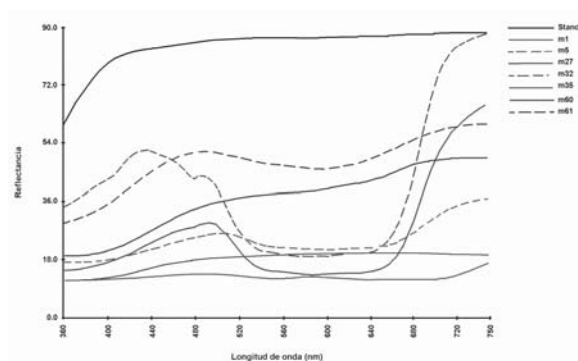


Fig. 4. Curvas espectrales de la variación de color representativas de las diferentes composiciones del sistema ternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ .

## Conclusiones

- ° Se determinó experimentalmente el diagrama de equilibrio de fases isotérmico del sistema ternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  a  $1300^\circ\text{C}$ .
- ° Se delimitaron los subtriángulos de compatibilidad.
- ° Se estableció la extensión de tres regiones de soluciones sólidas ricas en CaO, CoO y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .
- ° Se encontró una nueva fase ternaria con fórmula estequiométrica  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  isoestructural a  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ .

Se han determinado variaciones en el color de las diferentes muestras, desde grises claros en el área del CaO, verdes oscuros, negros y azul oscuro en el entorno del  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  y azul intenso en la zona rica en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_3$ .

## Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de las relaciones de compatibilidad en estado sólido del diagrama de fases ternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ . Los resultados se obtuvieron en la línea de subsólidos a  $1300^\circ\text{C}$ , donde se determinó la existencia de nueve triángulos de compatibilidad en estado sólido. Se encontró una nueva fase de fórmula  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ , la cual es isoestructural a  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ . Se delimitaron tres pequeñas regiones de soluciones sólidas alrededor de CaO,

$\text{CoO}$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Se observó también la formación de fases con diversos colores en función de la zona del diagrama. Por otro lado, al sustituir Co por otros cationes bivalentes (Sr, Ba, Mn, Ni, Cu, Cd, Sn y Pb), no se encontraron nuevas fases ternarias.

**Palabras clave:** Diagrama de fases, Difracción de rayos X, Aluminato de cobalto, Medición de color

## Abstract

In the present work, the compatibility relations in the solid state of the phase diagram ternary  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  were studied; the results were obtained on the subsolidus line at  $1300^\circ\text{C}$ . The existence of nine compatibility triangles in a solid state was determined. A new phase of  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  was found, which is isoestructural to  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ . Solid solutions of  $\text{CaO}$ ,  $\text{CoO}$ , and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  were determined. Color variation was observed on different samples in the phase diagram. On the other hand, when Co was substituted for other bivalent cations (Sr, a, n, Ni, Cu, Cd, Sn and Pb), new ternary phases were not found.

**Key words:** Phase diagram, X-ray diffraction, Cobalt aluminates, Color measurements,

## Referencias

- Caligaris M.G.; Quaranta, N.E. Caligaris, R.E., Trends in Argentina's Ceramic Industries. The American Ceramic Society Bulletin: 76 (3), 69-72; (1997).
- A. Encino Landero. Disminuir y minimizar residuos. Revista Manufactura, enero 1996, 16.
- Francis, A.A. Journal of the American Ceramic Society. 88:1859-1863. (2005).
- Bernardo, E., Varraso, M., Cadamuro, F. and Hreglicg, S. Journal of Non-Crystalline Solids. 352:4017-4023. (2006).
- D.M. La Graga, L.P. Buckingham y J.C. Evans. Gestión de residuos tóxicos, McGraw Hill, Madrid, 1996.
- Henao, Hector; Itagaki, Kimo. Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 35, Number 6 (2004), pp. 1041-1049 (9).
- J. Alarcón, P. Escribano and R. Ma. Marín. Trans. Br. Ceram. Soc. 84, 170. (1985)
- S. Djambazov, I. Ivanova, A. Yoleva and N. Nedelchev, Ceram. Int. 24, 281. (1988).
- Torres Martínez, Quintana Owen. "Diagramas de equilibrio de fases", Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, N. L, México (2002).
- West A.R., Solid State Chemistry and its Applications, Editorial John Wiley and Sons; (1996).
- B. Hallstedt, J. Am. Ceram. Soc., 73, 15; (1990).
- T. Mori, Yogyo Kyokaishi, 90, 100; (1982).
- C. Brisi and P. Rolando, ANN. Chim, 58, 681; (1968).
- E. Woermann and A. Muan., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1457; (1979).
- H. Fjellvag, E. Gulbrandsen, S. Aasland, A. Olsen and B. C. Hauback, J. Solid State Chem., 124, 190; (1996).
- S. Asland, H. Fjellvag and B. Huaback, Solid State Commun, 101, 187; (1997).
- A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau and J. Hejtmanek, Phys. Rev., 62, 166; (2000).
- P. López. Efecto de la incorporación de níquel en el clinker del cemento. Tesis de maestría en ingeniería cerámica. UANL. Octubre (1997).
- H. Bolio et al. "Zinc Oxide in Cement Clinkering, Part I, Systems  $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ ". Journal Advances in Cement Research, Vol-10, 25-32; (1998).
- H. Bolio et al. "Zinc Oxide in Portland

- Cement, Part II, Hydration, Strength Gain and Hydrate Mineralogy". Journal Advances in Cement Research, Vol. 12 No. 4, 173-179. (2000).
21. J.H. Welch Nature, 191, 559 (1961).
  22. R.V. Krumar and D.A.R. Kay. Metall. Trans. B. 16, 107. (1985).
  23. M. Göbbels, E. Woermann and J. Jung. J. Solid State Chem. 120, 358 (1995).
  24. Nobuo, M. Göbbels and Y. Matsui. The Al-Rich Part of the System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (Part I). Phase Relationships. J. of Solid State Chem., 120, 364. (1995).
  25. A.H. de Aza, P. Pena and S. de Aza. J. Am. Ceram. Soc. 82, 2193; (1999)
  26. A.H. de Aza, J.E. Iglesias, P. Pena and S. de Aza. J. Am. Ceram. Soc. 83, 919. (2000).
  27. B. Vázquez et al., "Subsolidus Phase Equilibria in the System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO and the Crystal Structure of Novel Ca<sub>3</sub>CoAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub>". Journal of Solid State Chemistry, 166, 191-196. (2002).
  28. JCPDF, Joint Committee on Powder Diffraction Standard Files. International Centre for Diffraction Data. (1997).
  29. Norma Oficial, ASTM 0699. Método técnico analítico estandarizado para medir densidad real, por desplazamiento de tolueno.
  30. ASTM-E: 308-80, "Standard Test Method for Computing the Colours of Objects by Using the CIE System". February (1991).

*Recibido: 2 de abril de 2008*  
*Aceptado: 21 de mayo de 2008*